

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-155380
(43)Date of publication of application : 31.05.2002

(51)Int.Cl. C23C 30/00
F01D 5/28
F02C 7/00

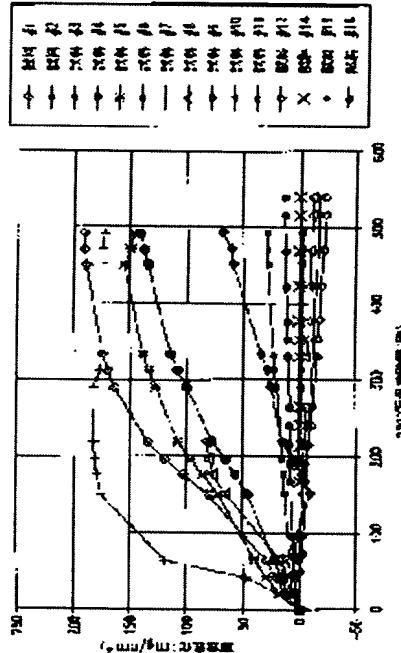
(21)Application number : 2001-260663 (71)Applicant : GENERAL ELECTRIC CO <GE>
(22)Date of filing : 30.08.2001 (72)Inventor : ZHAO JI-CHEUNG
JACKSON MELVIN ROBERT

(30)Priority
Priority number : 2000 651968 Priority date : 31.08.2000 Priority country : US

(54) OXIDATION-RESISTANT COATING AND RELATED ARTICLES AND PROCESSES

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new coating composition for a metal substrates (particularly, superalloy substrates).
SOLUTION: The oxidation resistant coating is formed of an alloy containing, by atom%, about 30 to about 55 aluminum and about 0.5 to about 3 tantalum, and the balance nickel, cobalt, iron or their mixture. The coating may contain chromium and noble metals, or may contain the other components such as zirconium and molybdenum. The method for applying the oxidation resistant coating on a substrate is also provided. The substrate may be formed of a superalloy material and is, e.g. turbine engine parts. The articles related with the coating are also provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-155380

(P2002-155380A)

(43)公開日 平成14年5月31日 (2002.5.31)

(51)Int.Cl.⁷
C 23 C 30/00
F 01 D 5/28
F 02 C 7/00

識別記号

F I
C 23 C 30/00
F 01 D 5/28
F 02 C 7/00

テマコード^{*}(参考)
B 3 G 0 0 2
4 K 0 4 4
C

審査請求 未請求 請求項の数54 OL 外国語出願 (全35頁)

(21)出願番号 特願2001-260663(P2001-260663)
(22)出願日 平成13年8月30日 (2001.8.30)
(31)優先権主張番号 09/651968
(32)優先日 平成12年8月31日 (2000.8.31)
(33)優先権主張国 米国 (U.S.)

(71)出願人 390041542
ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
GENERAL ELECTRIC COMPANY
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1番
(72)発明者 ジーチェン・ザオ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、アパートメント・132、ブルックシャー・ドライブ、2475番
(74)代理人 100093908
弁理士 松本 研一

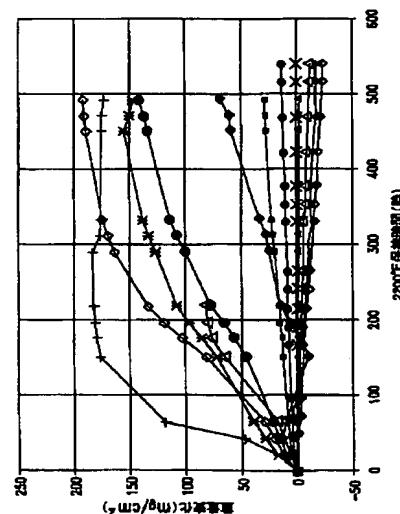
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐酸化性皮膜、関連物品及び方法

(57)【要約】

【課題】 金属基板(特に超合金基板)用の新規被覆組成物の提供。

【解決手段】 約3.0～5.5原子%のアルミニウム及び約0.5～3原子%のタンタルを含有し、残部のニッケル、コバルト、鉄又はこれらの混合物である合金から形成された耐酸化性皮膜が提供される。皮膜はクロム及び貴金属を含有していてもよいし、ジルコニウムやモリブデンのような他の成分を含有してもよい。耐酸化性皮膜を基板に施工する方法も提供される。基板は超合金材料から形成でき、例えばタービンエンジン部品である。関連した物品も開示されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 約30～55原子%のアルミニウム、約0.5～3原子%のタンタル、及び残部のニッケル、コバルト、鉄及びこれらの混合物からなる群から選択される1種以上の主金属を含んでなる合金から形成された耐酸化性皮膜。

【請求項2】 アルミニウムが約35～55原子%の範囲内のレベルで存在し、タンタルが約0.5～2原子%の範囲内のレベルで存在する、請求項1記載の皮膜。

【請求項3】 アルミニウムが約40～50原子%の範囲内のレベルで存在し、タンタルが約0.75～1.75原子%の範囲内のレベルで存在する、請求項2記載の皮膜。

【請求項4】 前記合金がさらに白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム及びこれらの混合物からなる群から選択される貴金属を含有する、請求項1記載の皮膜。

【請求項5】 前記貴金属が白金であって、約1～10原子%の範囲内のレベルで存在する、請求項4記載の皮膜。

【請求項6】 前記貴金属がパラジウム、ルテニウム、イリジウム、ロジウム又はこれらの混合物であって、約1～30原子%の範囲内のレベルで存在する、請求項4記載の皮膜。

【請求項7】 さらにジルコニウム、チタン、ハフニウム、ケイ素、ホウ素、炭素及びイットリウムからなる群から選択される1種以上の成分を含有する、請求項1記載の皮膜。

【請求項8】 さらにモリブデンを含有する、請求項1記載の皮膜。

【請求項9】 主金属の少なくとも一部が下側の基板からの拡散によって得られる、請求項1記載の皮膜。

【請求項10】 さらに約1～15原子%のクロムを含有する、請求項1記載の皮膜。

【請求項11】 クロムのレベルが約1～10原子%の範囲内にある、請求項10記載の皮膜。

【請求項12】 クロムの少なくとも一部が下側の基板からの拡散によって得られる、請求項10記載の皮膜。

【請求項13】 アルミニウムが約35～55原子%の範囲内のレベルで存在する、請求項10記載の皮膜。

【請求項14】 タンタルが約0.5～2原子%の範囲内のレベルで存在する、請求項10記載の皮膜。

【請求項15】 前記合金がさらに白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム及びこれらの混合物からなる群から選択される貴金属を含有する、請求項10記載の皮膜。

【請求項16】 前記貴金属が白金であって、約1～10原子%の範囲内のレベルで存在する、請求項15記載の皮膜。

【請求項17】 前記貴金属がパラジウム、ルテニウム

ム、イリジウム、ロジウム又はこれらの混合物であって、約1～30原子%の範囲内のレベルで存在する、請求項15記載の皮膜。

【請求項18】 さらにジルコニウム、チタン、ハフニウム、ケイ素、炭素、ホウ素及びイットリウムからなる群から選択される1種以上の成分を含有する、請求項10記載の皮膜。

【請求項19】 ジルコニウム、チタン、ハフニウム、ケイ素、炭素、ホウ素及びイットリウムの合計量が約0.1～5原子%の範囲にある、請求項18記載の皮膜。

【請求項20】 ジルコニウム、チタン、ハフニウム、ケイ素、炭素、ホウ素及びイットリウムの合計量が約0.4～2.5原子%の範囲にある、請求項19記載の皮膜。

【請求項21】 ジルコニウムが約0.1～1原子%の範囲内のレベルで存在する、請求項18記載の皮膜。

【請求項22】 前記成分がジルコニウムとハフニウムの混合物である、請求項18記載の皮膜。

【請求項23】 さらに約0.2～2原子%のモリブデンを含有する、請求項10記載の皮膜。

【請求項24】 さらに約0.5～2原子%のタンタルを含有する、請求項23記載の皮膜。

【請求項25】 約30～45原子%のアルミニウムを含有する、請求項1記載の皮膜。

【請求項26】 さらに白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム及びこれらの混合物からなる群から選択される貴金属を含有する、請求項25記載の皮膜。

【請求項27】 さらにジルコニウム、チタン、ハフニウム、ケイ素、炭素、ホウ素及びイットリウムからなる群から選択される1種以上の成分を含有する、請求項25記載の皮膜。

【請求項28】 さらに約1～15原子%のクロムを含有する、請求項25記載の皮膜。

【請求項29】 さらに約45～55原子%のアルミニウムを含有する、請求項1記載の皮膜。

【請求項30】 さらに白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム及びこれらの混合物からなる群から選択される貴金属を含有する、請求項29記載の皮膜。

【請求項31】 さらにジルコニウム、チタン、ハフニウム、ケイ素、炭素、ホウ素及びイットリウムからなる群から選択される1種以上の成分を含有する、請求項29記載の皮膜。

【請求項32】 さらに約1～15原子%のクロムを含有する、請求項29記載の皮膜。

【請求項33】 約30～55原子%のアルミニウム、約0.5～3原子%のタンタル、

約1～15原子%のクロム、

約0.1～1原子%のジルコニウム、及び残部のニッケル及びニッケル-コバルトからなる群から選択される1種以上の主金属を含んでなる合金から形成された耐酸化性皮膜。

【請求項34】前記合金がさらに貴金属を含有する、請求項33記載の皮膜。

【請求項35】前記貴金属が白金であって、約1～10原子%の範囲内のレベルで存在する、請求項34記載の皮膜。

【請求項36】約30～55原子%のアルミニウム、約0.5～3原子%のタンタル、約1～15原子%のクロム、約0.2～2.0原子%のモリブデン、及び残部のニッケル及びニッケル-コバルトからなる群から選択される1種以上の主金属を含んでなる合金から形成された耐酸化性皮膜。

【請求項37】さらに1種以上の貴金属を含有する、請求項36記載の皮膜。

【請求項38】金属基基板上に皮膜を形成する工程を含んでなる、金属基基板に環境保護性を付与する方法であって、上記皮膜が、

約30～55原子%のアルミニウム、約0.5～3原子%のタンタル、残部のニッケル、コバルト、鉄及びこれらの混合物からなる群から選択される1種以上の主金属を含んでなる合金組成を有する、方法。

【請求項39】主金属の少なくとも一部が基板からの拡散によって得られる、請求項38記載の方法。

【請求項40】前記合金がさらに約1～15原子%のクロムを含有する、請求項38記載の方法。

【請求項41】クロムの少なくとも一部が下側の基板からの拡散によって得られる、請求項40記載の方法。

【請求項42】前記合金がさらに白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム及びこれらの混合物からなる群から選択される貴金属を含有する、請求項38記載の方法。

【請求項43】前記合金がさらにジルコニウム、チタン、ハフニウム、ケイ素、炭素、ホウ素及びイットリウムからなる群から選択される少なくとも1種の成分を含有する、請求項38記載の方法。

【請求項44】さらに約0.2～2.0原子%のモリブデンを含有する、請求項38記載の方法。

【請求項45】前記金属基基板が超合金である、請求項38記載の方法。

【請求項46】(i) 金属基基板、及び(ii) 上記基板上の耐酸化性皮膜であって、約30～55原子%のアルミニウム、約0.5～3原子%のタンタル、及び残部のニッケル、コバルト、鉄又はこれらの混合物を含んでなる合金から形成された耐酸化性皮膜を備える物品。

【請求項47】前記合金がさらに約1～15原子%のクロムを含有する、請求項46記載の物品。

【請求項48】前記合金がさらに白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム及びこれらの混合物からなる群から選択される貴金属を含有する、請求項46記載の物品。

【請求項49】前記合金がさらにジルコニウム、チタン、ハフニウム、ケイ素、炭素、ホウ素及びイットリウムからなる群から選択される少なくとも1種の成分を含有する、請求項46記載の物品。

【請求項50】さらに約0.2～2原子%のモリブデンを含有する、請求項46記載の物品。

【請求項51】さらに前記耐酸化性皮膜上に設けられた遮熱コーティングを備える、請求項46記載の物品。

【請求項52】前記遮熱コーティングがジルコニアを含有する、請求項51記載の物品。

【請求項53】前記金属基基板が超合金である、請求項46記載の物品。

【請求項54】前記金属基基板がターピンエンジンの部品である、請求項46記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】広義には、本発明は金属に施された保護皮膜に関する。さらに具体的には、本発明は高温で使用される各種金属基板（例えば超合金基板）に耐酸化性その他の属性を付与する金属皮膜に関する。

【0002】金属合金は、極端な運転条件を含む工業的環境で用いられることが多い。例えば、合金は約750°Cを上回る高温に暴露されることがある。さらに、合金は繰り返し温度サイクルに付されることがあり、例えば高温に暴露された後室温まで冷却され、その後急速に再加熱されることがある。例えば、ガスターピンエンジンは運転中に繰り返し温度サイクルを受けることが多い。さらに、燃料効率を高めるため、ターピンエンジンの標準運転温度は高まる傾向にある。

【0003】ターピンエンジン部品（及び他の工業的部品）は超合金から形成されることが多く、通常はニッケル基、コバルト基又は鉄基超合金である。超合金は種々の極端な運転条件に耐え得る。しかし、環境劣化、例えば腐食や酸化による悪影響から保護する皮膜で超合金を被覆しなければならないことが多い。

【0004】超合金その他の高性能金属の保護に各種の皮膜が用いられている。一例は、MCrAlY（式中、Mは鉄、ニッケル、コバルト又はこれらの組合せである）のような材料をベースとした皮膜である。これらの材料は、高速ガス炎溶射（HVOF）、プラズマ溶射又は電子ビーム蒸着（EB-PVD）などの各種技術方法で施工できる。別のタイプの保護皮膜として、ニッケル-アルミナイトや白金-ニッケル-アルミナイトのようなアルミナイト材料がある。これらの皮膜の施工にも種

々の技術を使用できる。例えば、基板上に白金を電気メッキし、次いで拡散工程を行い、次いでアルミニナイジング工程、例えばバックアルミニナイジングを行うことができる。

【0005】被覆法とは関係なく、運転温度を高める技術的趨勢から、皮膜とその下側の金属基板が腐食及び酸化侵食を起こす傾向は増大し続けていた。したがって、金属基板（特に超合金基板）用の新しい被覆組成物は当技術分野で歓迎されるはずである。かかる組成物は、概して、現在用いられている皮膜よりも、特に約1000°Cを上回る使用温度、好ましくは約1100°Cを上回る使用温度で、優れた耐酸化性を与えるべきである。さらに、その耐酸化性は、被覆基板を後述の通り相当なレベルの温度サイクルに付しても、概ね維持されるべきである。

【0006】新規組成物は、当技術分野で現在利用可能な方法で施工できるべきである。さらに、組成物は、特定の最終用途に適合させるため種類又は量の変更可能な成分に基づくべきである。例えば、組成物は、広範囲の用途で、高価な成分を高レベルで含有させる必要のないものであるべきである。最後に、例えば耐食性や延性など、新規組成物の他の特性は概ね許容範囲に維持されるべきである。

【0007】

【発明の概要】本発明の一実施形態は、約30～55原子%のアルミニウム、約0.5～3原子%のタンタル、及び残部のニッケル、コバルト、鉄及びこれらの混合物からなる群から選択される1種以上の主金属を含んでなる合金から形成された耐酸化性皮膜を提供する。

【0008】好ましい実施形態では、合金は白金又はパラジウムのような貴金属も含む。さらに、合金はクロムを含むことが多い。クロムは、下側の基板からの拡散によって得ることもできるし、及び／又は堆積合金組成の一部として含有させることもできる。同様に、主金属は基板から拡散させることもできるし、或いは堆積合金の一部として含有させることもできる。

【0009】後述の実施形態の幾つかでは、他の元素が*

1) アルミニウム	原子%範囲 30-55	重量%範囲 12.2-34.4
2) タンタル	原子%範囲 0.5-3	重量%範囲 2.1-10.0
3) 貴金属 (白金)	原子%範囲 1-10	重量%範囲 4.5-29.3

【0015】この場合も残部は主金属である。

【0016】Al/Ta/Cr合金系の場合には、以下の換算表が役立つ（残部は主金属である）。

* 合金組成に含まれる。他の元素の例として、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、ケイ素、ホウ素、炭素、イットリウム及びこれらの組合せが挙げられる。ジルコニウムは一部の実施形態で特に好ましい。さらに本発明の範囲内に入る他の組成物は好適にはモリブデンを含む。

【0010】後述の通り、本発明の最終用途によっては、低レベル、すなわち約30～45原子%のアルミニウムが有利である。他の最終用途では高レベル、すなわち約45～55原子%のアルミニウムを用いる。いずれの場合も、合金組成は上述し、以下に詳述する他の成分の一部又は全部を含有し得る。

【0011】本発明の他の実施形態は、金属基板、例えば超合金表面に環境保護性を付与する方法を提供する。この方法では、基板自体から組成物に取り込む成分（例えばニッケル又はクロム）を除いて、上述の合金組成物を基板に施工する。後述の通り、皮膜は慣用法で施工する。一段階又は多段階いずれの方法を用いてよい。

【0012】本発明のさらに他の実施形態は、(i) 金属基板及び(ii) 基板上に前述の（以下に詳述する）合金から形成された耐酸化性皮膜を備える物品を提供する。別の例では、耐酸化性皮膜を遮熱コーティングで被覆する。基板は、多くの場合超合金であり、ターピンエンジンの部品とすることができます。

【0013】本明細書中では、耐酸化性皮膜用の合金成分は好適には「原子%」で表される。これらの値の「重量%」への換算は、各元素の原子量を用いて簡単にを行うことができる。上述のアルミニウム/タンタル/主金属組成についての一例を示すと、「約30～55原子%のアルミニウム」は約15～35.5重量%のアルミニウムに相当する。「約0.5～3原子%のタンタル」の範囲は約2.2～10.3重量%のタンタルに相当する。（残部は、後述の通りニッケルその他の主金属である。）。同様に、三成分合金について、白金を貴金属の例として説明すると、近似範囲は次の通りである。

【0014】

【表1】

【0017】

【表2】

	原子%範囲	重量%範囲
1) アルミニウム	30-55	15-35.5
2) タンタル	原子%範囲 0.5-3	重量%範囲 1.8-10.4
3) クロム	原子%範囲 1-10	重量%範囲 1.2-10.6

【0018】本発明の好ましい実施形態の幾つかについて、他の範囲換算を以下に示す。本発明の種々の特徴に関するその他の詳細は以下に説明する。

【0019】

【発明の実施の形態】前述の通り、本発明の一実施形態には、約30～約55原子%のアルミニウム及び約0.5～約3原子%のタンタルを含む合金から形成される皮膜が含まれる。残部は、ニッケル、コバルト、鉄又はこれらの混合物（以下「主金属」（base metal）ともいう。）を含む。

【0020】ある実施形態で好ましいアルミニウムのレベルは約35原子%～約55原子%である。タンタルの好ましいレベルは約0.5原子%～約2原子%である。幾つかの特に好ましい実施形態では、アルミニウムは約40原子%～約50原子%の範囲内のレベルで存在し、タンタルは約0.74原子%～約1.75原子%の範囲内のレベルで存在する。多くの実施形態では、残部は好ましくはニッケル又はニッケルとコバルトの組合せ、例えばニッケル／コバルト比（原子%）約99：1～約50：50の範囲内の組合せである。

【0021】場合によっては、ニッケルその他の主金属の供給源が皮膜が施工される基板であることもある。耐熱合金（例えば超合金）でできた基板はこれらの金属の1種以上を含んでいる。かかる基板表面を皮膜と高温（例えば約900°C以上）で接触させると、基板から皮膜への主金属の実質的拡散（すなわち移動）が起こる。なお、本発明では、主金属の一部が成膜時の皮膜に含まれ、主金属の残部が基板から皮膜中へと拡散することも想定される。また、クロムの移動に関して以下で説明する通り、主金属は部品の使用時に基板から皮膜中に拡散することもある。

【0022】このタイプ（すなわちクロムなし）の皮膜は、ある種の最終用途に適したレベルの耐酸化性及び延性をもつ。例えば、これらの皮膜は、約1100°Cを超える温度にさほど暴露されない用途、或いは大した量の温度サイクルを要さない用途に有用なことがある。金属分野の当業者であれば、通常の評価法を用いて、かかる皮膜が具体的用途での要件を満たすか否かを判定できるはずである。

【0023】これらの合金は場合により1種以上の貴金属を含んでおり、かかる貴金属は皮膜の耐酸化性を高めることが多い。貴金属の例としては、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム及びこれらの混合物がある。具体的な貴金属の選択は、コスト、入手容

易性、必要とされる延性、耐酸化性要求など種々の要因に依存する。白金、パラジウム及びルテニウムが好ましい貴金属であり、多くの場合白金が最も好ましい。貴金属の使用量は、前述の要因並びにその他の要件、例えば貴金属のアルミニド相への溶解性に依存する。大抵は、白金は約1原子%～約10原子%の範囲内のレベルで使用される。他の貴金属は約1原子%～約30原子%の範囲内のレベルで存在し得る。

【0024】幾つかの好ましい実施形態では、これらの合金は比較的少量の他の元素を含む。例えば、合金は、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、ケイ素、炭素、ホウ素及びイットリウムからなる群から選択される1種以上の成分を含有し得る。これら他の元素の合計量は通常約0.1原子%～約5原子%の範囲、好ましくは約0.4原子%～約2.5原子%の範囲にある。これらの追加元素の好ましい群は、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、イットリウム及びこれらの混合物である。多くの場合、これらの追加元素を含有させると、耐酸化性及び関連特性、例えば剥離防止性がさらに向上する。幾つかの実施形態では、ジルコニウム又はハフニウムが特に好ましい。追加元素は各々通常約0.1原子%～約1原子%、好ましくは約0.2原子%～約0.8原子%の範囲内のレベルで使用される。

【0025】本発明の他の好ましい実施形態では、合金組成はモリブデンを含む。本発明者らは、アルミニウムの含有レベルが比較的低くても、モリブデンの存在により予期せざる良好な耐酸化性が得られることを見出した。したがって、このタイプの合金の具体例は、主金属と共に、アルミニウム、タンタル及びモリブデンを含む。モリブデンのレベルは通常約0.2原子%～約2原子%の範囲内にある。大抵は、モリブデンの好ましいレベルは約0.5原子%～約1.5原子%の範囲である。特に好ましい実施形態では、この合金は前述の通り1種以上の貴金属も含んでいる。

【0026】多くの好ましい実施形態では、上述の組成物は約1原子%～約15原子%のクロムを含む。大抵は、クロムの存在により皮膜の耐酸化性及び高温耐食性が向上する。多くの場合、クロムを使用すると、かかる有利な特性を付与するための他の任意成分の必要性が低減する（或いは好ましいレベルが低下する）。例えば、クロムを含む皮膜組成物は、白金又はパラジウムのような高価な元素をほんのわずか使用すれば、ほぼ同レベルの耐酸化性及び耐食性を達成できる。

【0027】これらのクロム含有皮膜系の多くは、約3

0原子%～約55原子%のアルミニウム、約0.5原子%～約3原子%のタンタル、約1原子%～約15原子%のクロム、及び残部のニッケル、コバルト、鉄又はこれらの混合物を含んでなる。クロムの好ましいレベルは多くの場合約1原子%～約10原子%の範囲内にある。

【0028】主金属の場合と同様に、クロムの供給源が基板であることもある。耐熱合金（例えば超合金）から形成した基板は普通クロムを含んでいる。かかる基板表面を皮膜と高温（例えば約900°C以上）で接触させると、クロムの皮膜中への実質的な拡散（すなわち移動）が起こる。そこで、拡散は様々な手段で起こり得る。例えば、アルミニウジング法を用いて皮膜を基板に高温で施工すると、表面領域から皮膜へのクロムの移動が起こる。別法として（又はかかる成膜法に加えて）、その後被覆基板を熱処理することで通常クロム移動が起こる。

【0029】さらに、クロム含有基板が運転中に高温に暴露される部品（例えばタービンエンジン部品）である場合、かかる使用温度によってクロムの皮膜中への拡散が起こる。なお、本発明では、クロムの一部が成膜時の*

*皮膜に含まれ、クロムの残部が基板から皮膜中へと拡散することも想定される。皮膜中のクロムの量は、例えば電子プローブマイクロアナリシス、X線蛍光法又は原子吸光分光法などの当技術分野で公知の方法で測定できる。

【0030】クロム含有組成物についての好ましいアルミニウム量は通常約35原子%～約55原子%であるが、アルミニウム量の種々異なる幾つかの実施形態は以下に示す。好ましいタンタル量は、例えばニッケル又はニッケル-コバルトなどの好ましい主金属についての説明と共に述べた通りである。さらに、クロム含有実施形態では、他の実施形態について述べた通り、1種以上の貴金属を含んでいてもよい。

【0031】例示的なAl/Ta/Cr/Pt合金系（残部として主金属を含む）についての換算表を以下に示す。

【0032】

【表3】

1) アルミニウム	原子%範囲	重量%範囲
	30-55	12.2-34.4
2) タンタル	原子%範囲	重量%範囲
	0.5-3	2.1-10.1
3) クロム	原子%範囲	重量%範囲
	1-10	1.2-9.7
4) 白金	原子%範囲	重量%範囲
	1-10	3.6-29.6

【0033】クロム含有実施形態では、前述の他の元素、例えば、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、ケイ素、ホウ素、炭素、イットリウム及びこれらの混合物も含んでいてもよい。具体的な元素又は元素の組合せの選択は、所望の皮膜特性並びに前述の他の要因に依存する。これらの元素についての好ましいレベルは前述の通りである。

【0034】幾つかのクロム含有実施形態では（他の実施形態と同様）、ジルコニウムを含有させるのが特に好ましい。通常、ジルコニウムは約0.1原子%～約1原子%、好ましくは約0.2原子%～約0.8原子%の範囲※

※団内のレベルで存在する。以下の実施例で示す通り、ジルコニウムの存在によって、耐酸化性が向上し、熱成長酸化物（TGO）の成長が大幅に低減することが多い。場合によっては、実施例で示す通り、貴金属もジルコニウム含有合金中に存在する。

【0035】例示的なAl/Ta/Cr/Zr合金系（残部として主金属を含む）についての換算表を以下に示す。

【0036】

【表4】

1) アルミニウム	原子%範囲	重量%範囲
	30-55	15.2-35.7
2) タンタル	原子%範囲	重量%範囲
	0.5-3	1.8-10.4
3) クロム	原子%範囲	重量%範囲
	1-10	1.2-10.5
4) ジルコニウム	原子%範囲	重量%範囲
	0.1-1	0.2-2.1

【0037】クロム含有実施形態の幾つかでは、モリブデンを含有させるのが好ましい。モリブデンは、上述し、かつ実施例に示す性能上の利点をもたらす。通常、モリブデンは上述のレベルで存在する。

【0038】前述の通り、本発明の被覆組成物の用途が異なると、有効なアルミニウムレベルも上述の広い範囲内で種々変更し得る。高度の耐酸化性が必要とされる用途では、皮膜中のアルミニウム量を高くするのが望まし

く、例えば約45～約55原子%の範囲内のレベルとし得る。

【0039】しかし、他の用途では、アルミニウムレベルが高いと、例えばターピン翼形部壁などの場合、基板材料が過度に消費されてしまうことがある。この現象は、アルミニウムが高温で皮膜から基板中に移動して、界面部で拡散領域を形成するときに起こると考えられる。かかる場合、例えば約30～約45原子%のように低いアルミニウム量が望ましい。アルミニウム量が低いと、良好な耐酸化性を付与しつつ、初期皮膜における移動のための予備量が少なくなるようである。当業者であれば、本明細書の教示にしたがって、所定の最終用途に最も適したアルミニウム量を選択することができる。

【0040】本発明の別の実施形態では、金属基基板に環境保護を付与する方法が提供される。本明細書中で用いる「環境保護」とは、金属基板を、例えば酸化や腐食などの種々の悪影響から保護することを意味する。この方法は、基板上に皮膜を形成する工程を含んでおり、上記皮膜は、約30～55原子%のアルミニウム、約0.5～3原子%のタンタル、及び残部のニッケル、コバルト、鉄及びこれらの混合物からなる群から選択される主金属を含んでなる合金組成を有する。前述の通り、主金属は下側の基板からの拡散によって得ることができる。したがって、ここで「基板上に皮膜を形成する工程」とは、皮膜材料全体を堆積することだけでなく、皮膜材料の一部を堆積し、次いで残りの成分を基板から堆積皮膜中に拡散させることも包含する。

【0041】前述の通り、皮膜合金はクロムを（例えば約1原子%～約15原子%の範囲内のレベルで）含むことが多い。別法として、クロムの一部（又は全量）を拡散によって基板から皮膜中に導入することもできる。合金は、前述の通り、1種以上の貴金属を含有し得る。1種以上の他の元素、例えばジルコニウム、チタン、ハafニウム、ケイ素、ホウ素、炭素及びイットリウムを合金中に少量導入してもよい。さらに、幾つかの好ましい実施形態では皮膜合金中にモリブデンを含む。

【0042】本発明では、基板として多種多様な金属又は金属合金を使用できる。「金属基」という用語は、金属又は金属合金を主成分とする材料をいうが、若干の非金属成分、例えばセラミック、金属間相又は中間相を含んでいてもよい。通常、基板は耐熱合金、例えば通例作動温度が最高約1000～1150°Cの超合金である。（「超合金」という用語は、通常、1種以上の他の元素、例えばレニウム、アルミニウム、タンクステン、モリブデン、チタン又は鉄を含む複合コバルト基又はニッケル基合金を包含して意味する。）。

【0043】超合金は種々の刊行物、例えば米国特許第5399313号及び同第4116723号に記載されている（その開示内容は援用によって本明細書に取り込まれる）。耐熱合金も、Kirk-Othmer's

Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, Vol. 12, pp. 417-479 (1980) 及びVol. 15, pp. 787-800 (1981) に概説されている。ニッケル基超合金は通例約40重量%以上のNiを含む。具体的な合金には、Inconel (登録商標)、Nimonic (登録商標)、René (登録商標) (例えばRené 80、René 95合金など) 及びUdimet (登録商標) という商品名のものがある。コバルト基超合金は通例約30重量%以上のCoを含む。市販品の例を挙げると、Haynes (登録商標)、Nozzaloy (登録商標)、Steelite (登録商標) 及びUltimet (登録商標) という商品名のものがある。基板の実際の形状は広く変更し得る。例えば、基板は各種ターピンエンジン部品、例えば燃焼器ライナー、燃焼器ドーム、シュラウド、パケット、ブレード、ノズル又はベーンの形態とすることができる。

【0044】皮膜の施工方法は当技術分野で公知である。施工法には、例えば、電子ビーム蒸着 (EB-PVD)、電気メッキ、イオンプラズマ堆積 (IPD)、低圧プラズマ溶射 (LPPS)、化学蒸着 (CVD)、プラズマ溶射 (例えば大気プラズマ溶射 (APS))、高速ガス炎溶射 (HVOF) などがある。ほとんどの場合、一段プロセスで皮膜化学材料全体を堆積できる。例えば、必要な元素は、例えば誘導加熱溶融に続く粉末アトマイゼーションなど、種々の方法で組み合わせることができる。この目的のための溶融法は、当技術分野で公知であり、例えば米国特許第4200459号に記載されている（その開示内容は援用によって本明細書に取り込まれる）。当業者であれば、本発明を様々な装置に適合させることができる。例えば、イオンプラズマ堆積法の場合、合金皮膜元素をターゲットに導入することができる。

【0045】別法として、多段階堆積法を用いてよい。例えば、白金のような貴金属は、通常、無駄の少ない方法、例えば電気メッキのような直接堆積法により施工する。非限定的な具体例として、貴金属を基板表面に電気メッキし、次いでニッケル、タンタル及び他の元素からなる粉末組成物を熱堆積（例えばHVOFにより）すればよい。次いでアルミニナイジングを行って、貴金属と皮膜組成物の残部とが充分に混ざり合うようにする。前述の通り、種々のアルミニナイジング法を使用し得る。

【0046】場合によっては、皮膜の堆積後に熱処理を行う。均質化及び／又は相互拡散結合のための処理の具体例には、水素、アルゴン又は真空熱処理がある。処理は、約950°C～約1200°Cの範囲の温度で最大約10時間行割れことが多い。

【0047】本発明の幾つかの実施形態では、上記耐酸化性皮膜上に遮熱皮膜 (TBC) を施工できる。TBC

は、物品が極めて高温に暴露されるときに耐熱性を高める。例えば、TBCは、下側の皮膜が暴露される温度は約1100°CであるがTBC表面が約1300°Cを超える温度に暴露されるおそれのある環境で使用されることが多い。TBCはターピンブレード及びベーン用のオーバーレイヤとして多用される。かかる皮膜は、耐酸化性及び耐食性を付与する機能だけでなく、しばしばTBCと基板との接着を向上させる。

【0048】TBCは（常にというわけではないが）通常ジルコニア基である。ここで「ジルコニア基」とは、約70重量%以上のジルコニアを含むセラミック材料を包含する。好ましい実施形態では、ジルコニアは、酸化イットリウム（イットリア）、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化スカンジウム又はこれらの混合物のような材料を配合することで化学的に安定化される。具体例では、ジルコニアに（合計重量に基づいて）約1重量%～約20重量%の酸化イットリウム、好ましくは約3～10重量%の酸化イットリウムを配合し得る。

【0049】TBCの施工には種々の技法を使用できる。大抵は、EB-PVD法を用いる。場合によっては、大気プラズマ溶射（APS）のようなプラズマ溶射法を用いる。当業者はこれらの各技法を用いるための操作の詳細について精通している。

【0050】本発明のさらに他の実施形態は物品を提供する。物品は、前述の金属基基板を含む。この基板上に、約30～55原子%のアルミニウム、約0.5～3原子%のタンタル、及び残部のニッケル、コバルト、鉄又はこれらの混合物を含んでなる合金から形成された耐酸化性皮膜が設けられる。

【0051】前述の通り、合金はクロムを（例えば約1原子%～約15原子%の範囲内のレベルで）含むことが多いが、クロムは基板からの拡散によって皮膜中に導入することもできる。合金は、前述の通り（クロム成分が存在する場合も存在しない場合も）、白金などの貴金属1種以上を含有し得る。1種以上の他の元素、例えばジ

10

20

30

ルコニウム、チタン、ハフニウム、ケイ素、ホウ素、炭素及びイットリウムを合金中に少量導入してもよい。前述の通り、モリブデンも本発明の合金中に導入されることが多い。

【0052】耐酸化性皮膜の厚さは様々な要因に依存する。具体的に考慮される事項としては、皮膜及び基板の具体的組成、皮膜の最終用途、物品自体が付される予想温度及び温度バターン、上側のTBCの有無、そして皮膜の所望使用寿命が挙げられる。ターピンエンジン用途に用いる場合、皮膜の厚さ（拡散領域を含む）は、通常約20μm～約200μmの範囲、大抵は約25μm～約100μmの範囲にある。ただし、これらの範囲は具体的最終用途のニーズに適うように大幅に変更できる。

【0053】また、本発明の他の実施形態に、耐酸化性皮膜をTBCで被覆した前述の物品も包含されることは自明である。前述の通り、TBCは（常にというわけではないが）大抵は、化学的に安定化されたジルコニアから形成される。TBCの厚さは上述の要因の多くに依存する。通常TBCの厚さは約75μm～約1300μmの範囲にある。ターピンエンジン翼形部のような最終用途に好ましい実施形態では、その厚さは約75μm～約300μmの範囲にあることが多い。

【0054】

【実施例】以下の実施例は例示にすぎず、本発明の範囲を限定するものではない。

【0055】表1に示す合金を真空誘導加熱溶融により製造した。得られた鋳造インゴットを機械加工して試験クーポンを得た。図に示す通り、1200°Cで最高518時間恒温酸化を行った。試験クーポンの重量変化を記録し、耐酸化性の尺度として用いた。重量増加が最も少ない合金は最高の耐酸化性をもつ。酸化物剥離が起こった場合、重量変化-時間曲線に負の重量変化として現れる。

【0056】

【表5】

表1

試料番号	主金属	Pt*	Al	Ta	Cr	Zr	Mo	他の金属/備考
1	Ni	8	38	1				1% Re
2	Ni	8	50					
3	Ni	8	38	1			1	
4	Ni	8	50				1	1% Re
5	Ni	8	38					1% Re, 1% W
6	Ni	8	50	1				1% W
7	Ni	8	38				1	1% W
8	Ni	8	50	1			1	1% Re, 1% W
9	Ni	8	38					
10	Ni		38	1	5	0.2		
11	Ni		50	1	5			
12	Ni		38	1.8	5			
13	Ni		50	1.8	5	0.2		
15	Ni	8	38	1	5			
16	Ni	8	38		5	0.2		
17	Ni	8	50	1			1	

注: *特記しない限り含有量はすべて原子%で表示。

【0057】図1及び図2は重量変化を熱曝露時間の関数として示すグラフである。(図2は狭いy軸範囲を拡大したものである)。重量変化が零に最も近い曲線が最適耐酸化性を示す。曝露時間に沿って大きな重量変化で増加する曲線は耐酸化性が低いことを示す。曝露時間に沿って負の重量変化を示す曲線は上層熱成長酸化物(TGO)が剥落した皮膜を示す。TGO剥落量の少ない皮膜は、ある種の最終用途に極めて有用である。

【0058】図に示した通り、幾つかの試料に温度サイクル試験を施した(すなわち、グラフ凡例に「熱サイクル」)。これらの試料には、2200°F(1204°C)の温度に加熱し、50分間保持し、10分間冷却し、次いで再び1204°Cに加熱するサイクルを繰り返した。これらの試料についての曝露時間は、多サイクルの累積時間を示す。

【0059】タンタル及びモリブデンを添加した試料3は、試料2及び9よりも格段に良好な耐酸化性を示した。この耐酸化性は、比較的低レベル(38原子%)のアルミニウムの存在下でも達成された。前述の通り、低レベルのアルミニウムは、皮膜と基板間の過度の相互拡散が有害となるような実施形態で好ましい。

20 【0060】ジルコニウム、タンタル及びクロムを含む試料14も、優れた耐酸化性を示した。さらに、ジルコニウム、タンタル、クロム及び高レベル(50原子%)のアルミニウムを含む試料13は、貴金属が存在なくても、優れた耐酸化性を示した。

【0061】耐酸化性データの回帰分析も行った。タンタル、タンゲステン、モリブデン及びレニウムを種々の組合せで含む合金について、試料2、3及び9を含む多数の試料の比較を行った。分析により、タンタルの存在は、他の元素に比べて耐酸化性に有益な影響をもつことがわかった。

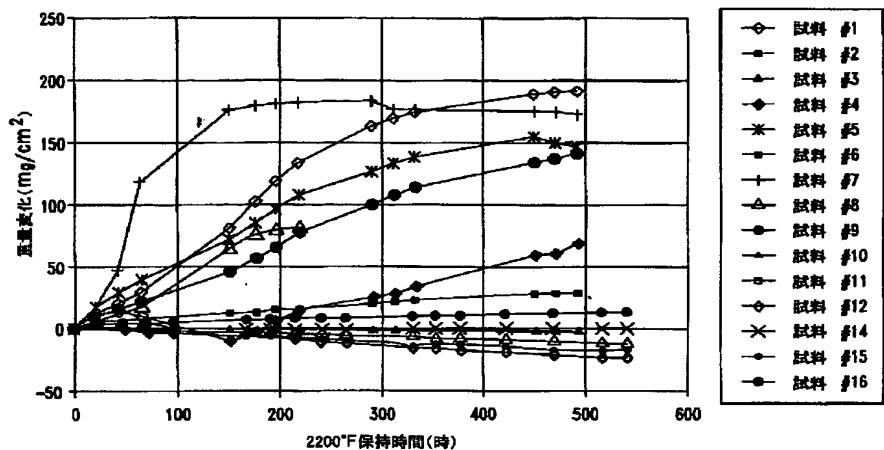
【0062】以上本発明の好ましい実施形態を説明してきたが、本発明の技術的思想から逸脱しない他の実施形態は当業者には自明である。したがって、本発明の範囲は特許請求の範囲によってのみ限定される。

【図面の簡単な説明】

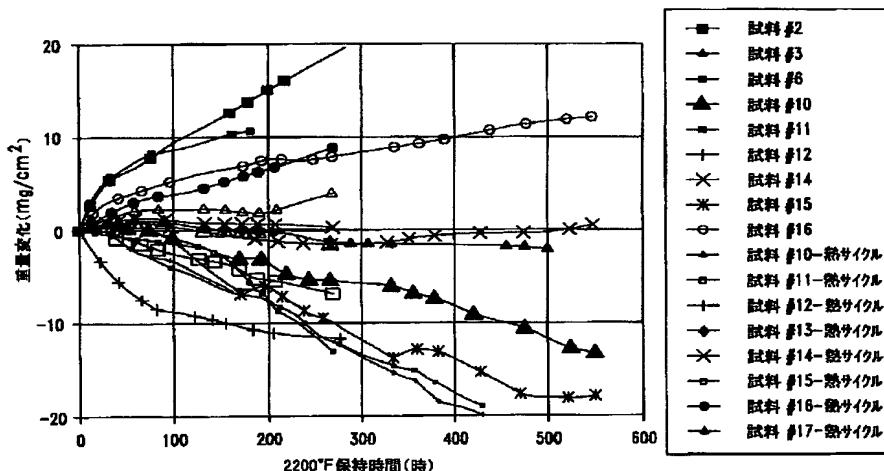
【図1】本発明の範囲に属するものと属さないものとの各種合金試料についての耐酸化性データのグラフである。

【図2】さらに具体的なy軸値(重量変化測定値)の範囲を用いて示した、図1と同様のグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 メルビン・ロバート・ジャクソン
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカ
 ユナ、ニスカユナ・ドライブ、2208番

F ターム(参考) 3G002 EA05 EA06
 4K044 AA02 AA06 AB10 BA02 BA06
 BA08 BA10 BA18 BA19 BB02

【外国語明細書】

1. Title of Invention

OXIDATION-RESISTANT COATINGS, AND RELATED ARTICLES AND PROCESSES

2. Claims

1. An oxidation-resistant coating, formed of an alloy comprising:

about 30 to about 55 atom % aluminum; and

about 0.5 atom % to about 3 atom % tantalum;

with the balance comprising at least one base metal selected from the group consisting of nickel, cobalt, iron, and combinations thereof.

2. The coating of claim 1, wherein the aluminum is present at a level in the range of about 35 atom % to about 55 atom %; and the tantalum is present at a level in the range of about 0.5 atom % to about 2 atom %.

3. The coating of claim 2, wherein the aluminum is present at a level in the range of about 40 atom % to about 50 atom %, and the tantalum is present at a level in the range of about 0.75 atom % to about 1.75 atom %.

4. The coating of claim 1, wherein the alloy further comprises a precious metal selected from the group consisting of platinum, palladium, iridium, rhodium, ruthenium, and mixtures thereof.

5. The coating of claim 4, wherein the precious metal is platinum, and is present at a level in the range of about 1 atom % to about 10 atom %.

6. The coating of claim 4, wherein the precious metal is palladium, ruthenium, iridium, rhodium, or mixtures thereof, and is present at a level in the range of about 1 atom % to about 30 atom %.

7. The coating of claim 1, further comprising at least one component selected from the group consisting of zirconium, titanium, hafnium, silicon, boron, carbon, and yttrium.

8. The coating of claim 1, further comprising molybdenum.

9. The coating of claim 1, wherein at least a portion of the base metal is obtained from an underlying substrate by way of diffusion.

10. The coating of claim 1, further comprising about 1 atom % to about 15 atom % chromium.

11. The coating of claim 10, wherein the level of chromium is in the range of about 1 atom % to about 10 atom %.

12. The coating of claim 10, wherein at least a portion of the chromium is obtained from an underlying substrate by way of diffusion.

13. The coating of claim 10, wherein the aluminum is present at a level in the range of about 35 atom % to about 55 atom %.

14. The coating of claim 10, wherein the tantalum is present at a level in the range of about 0.5 atom % to about 2 atom %.

15. The coating of claim 10, wherein the alloy further comprises a precious metal selected from the group consisting of platinum, palladium, iridium, rhodium, ruthenium, and mixtures thereof.

16. The coating of claim 15, wherein the precious metal is platinum, and is present at a level in the range of about 1 atom % to about 10 atom %.

17. The coating of claim 15, wherein the precious metal is palladium, ruthenium, iridium, rhodium, or mixtures thereof, and is present at a level in the range of about 1 atom % to about 30 atom %.

18. The coating of claim 10, further comprising at least one component selected from the group consisting of zirconium, titanium, hafnium, silicon, carbon, boron, and yttrium.

19. The coating of claim 18, wherein the total amount of zirconium, titanium, hafnium, silicon, carbon, boron, and yttrium is in the range of about 0.1 atom % to about 5 atom %.

20. The coating of claim 19, wherein the total amount of zirconium, titanium, hafnium, silicon, carbon, boron, and yttrium is in the range of about 0.4 atom % to about 2.5 atom %.

21. The coating of claim 18, wherein the zirconium is present at a level in the range of about 0.1 atom % to about 1 atom %.

22. The coating of claim 18, wherein the component is a mixture of zirconium and hafnium.

23. The coating of claim 10, further comprising about 0.2 atom % to about 2 atom % molybdenum.

24. The coating of claim 23, further comprising about 0.5 atom % to about 2 atom % tantalum.

25. The coating of claim 1, comprising about 30 to about 45 atom % aluminum.

26. The coating of claim 25, further comprising a precious metal selected from the group consisting of platinum, palladium, iridium, rhodium, ruthenium, and mixtures thereof.

27. The coating of claim 25, further comprising at least one component selected from the group consisting of zirconium, titanium, hafnium, silicon, carbon, boron, and yttrium.

28. The coating of claim 25, further comprising about 1 atom % to about 15 atom % chromium.

29. The coating of claim 1, comprising about 45 to about 55 atom % aluminum.

30. The coating of claim 29, further comprising a precious metal selected from the group consisting of platinum, palladium, iridium, rhodium, ruthenium, and mixtures thereof.

31. The coating of claim 29, further comprising at least one component selected from the group consisting of zirconium, titanium, hafnium, silicon, carbon, boron, and yttrium.

32. The coating of claim 29, further comprising about 1 atom % to about 15 atom % chromium.

33. An oxidation-resistant coating, formed of an alloy comprising:
about 30 to about 55 atom % aluminum;
about 0.5 atom % to about 3 atom % tantalum;
about 1 atom % to about 15 atom % chromium; and
about 0.1 atom % to about 1 atom % zirconium;
with the balance comprising at least one base metal selected from the group consisting of nickel and nickel-cobalt.

34. - The coating of claim 33, wherein the alloy further comprises a precious metal.

35. The coating of claim 34, wherein the precious metal is platinum, and is present at a level in the range of about 1 atom % to about 10 atom %.

36. An oxidation-resistant coating, formed of an alloy comprising:
about 30 to about 55 atom % aluminum;

about 0.5 atom % to about 3 atom % tantalum;
about 1 atom % to about 15 atom % chromium; and
about 0.2 atom % to about 2.0 atom % molybdenum;

with the balance comprising at least one base metal selected from the group consisting of nickel and nickel-cobalt.

37. The coating of claim 36, further comprising at least one precious metal.

3. Detailed Description of Invention

BACKGROUND OF THE INVENTION

In a general sense, this invention relates to protective coatings applied to metals. More specifically, it relates to metallic coatings which provide oxidation resistance and other attributes to various metal substrates used at high temperatures, e.g., superalloy substrates.

Metal alloys are often used in industrial environments which include extreme operating conditions. For example, the alloys may be exposed to high temperatures, e.g., above about 750°C. Moreover, the alloys may be subjected to repeated temperature cycling, e.g., exposure to high temperatures, followed by cooling to room temperature, and then followed by rapid re-heating. As an example, gas turbine engines are often subjected to repeated thermal cycling during operation. Furthermore, the standard operating temperature of turbine engines continues to be increased, to achieve improved fuel efficiency.

The turbine engine components (and other industrial parts) are often formed of superalloys, which are usually nickel-, cobalt-, or iron-based. Superalloys can withstand a variety of extreme operating conditions. However, they often must be covered with coatings which protect them from environmental degradation, e.g., the adverse effects of corrosion and oxidation.

Various types of coatings are used to protect superalloys and other types of high-performance metals. One type is based on a material like MCrAlY, where M is iron, nickel, cobalt, or various combinations thereof. These materials can be applied by many techniques, such as high velocity oxy-fuel (HVOF); plasma spray, or electron beam vapor deposition (EB-PVD). Another type of protective coating is an aluminide material, such as nickel-aluminide or platinum-nickel-aluminide. Many techniques can be used to apply these coatings as well. For

example, platinum can be electroplated onto the substrate, followed by a diffusion step, which is then followed by an aluminizing step, such as pack aluminizing.

Regardless of coating method, the trend toward higher operating temperatures continues to increase the propensity for corrosion and oxidative attack of the coatings and the underlying metal substrate. Thus, new coating compositions for metal substrates - especially superalloy substrates - would be welcome in the art. The compositions should generally provide better oxidation resistance than currently-used coatings - especially at use temperatures greater than about 1000°C, and preferably, greater than about 1100°C. Moreover, the oxidation resistance should generally be maintained when the coated substrate is subjected to a considerable level of thermal cycling, as discussed below.

The new compositions should also be capable of being applied by techniques currently available in the art. Furthermore, the compositions should be based on components that can be varied (in type or amount) to suit specific end uses. For example, the compositions should not require the inclusion of costly components at high levels, for a fairly broad spectrum of applications. Finally, other properties for the new compositions should generally be maintained at acceptable levels, e.g., properties such as corrosion resistance and ductility.

SUMMARY OF THE INVENTION

One primary embodiment of the present invention is directed to an oxidation-resistant coating, formed of an alloy comprising:

about 30 to about 55 atom % aluminum; and

about 0.5 atom % to about 3 atom % tantalum;

with the balance comprising at least one base metal selected from the group consisting of nickel, cobalt, iron, and combinations thereof.

In certain preferred embodiments, the alloy also includes a precious metal such as platinum or palladium. Moreover, the alloy often contains chromium. The chromium can be obtained from an underlying substrate by way of diffusion, and/or it can be included as part of the deposited alloy composition. In the same manner, the base metal can diffuse from the substrate, or can be included as part of the deposited alloy.

Some of the embodiments described below also include other elements in the alloy composition. Examples include zirconium, titanium, hafnium, silicon, boron, carbon, yttrium, and combinations thereof. Zirconium is especially preferred for some embodiments. Moreover, other compositions within the scope of this invention advantageously include molybdenum.

As described below, some end use applications for the present invention benefit from a lower level of aluminum, i.e., about 30 atom % to about 45 atom %. Other end use applications utilize a higher level of aluminum, i.e., about 45 atom % to about 55 atom %. In either case, the alloy compositions may include some or all of the other components mentioned above, and further described in this specification.

Another embodiment of this invention is directed to a method for providing environmental protection to a metal-based substrate, such as a superalloy surface. In this method, the alloy composition described above is applied to the substrate, absent any components (e.g., nickel or chromium) which will be incorporated into the composition from the substrate itself. Conventional techniques are used to apply the coating, as described below. Single-stage or multiple-stage processes may be used.

Still another embodiment of this invention is directed to an article, comprising:

- (i) a metal-based substrate; and

(ii) an oxidation-resistant coating over the substrate, formed of the alloy outlined above and further described below. In some instances, the oxidation-resistant coating is covered with a thermal barrier coating. The substrate is often a superalloy, and can be a component of a turbine engine.

In this description of the invention, alloy components for the oxidation-resistant coating are advantageously expressed in "atom percent". Conversion of these values to "weight percent" can easily be carried out, using the atomic weights for each element. As an example for the aluminum/tantalum/base metal composition described above, "about 30 to about 55 atom % aluminum" corresponds to about 15 to about 35.5 weight percent aluminum. The range of "about 0.5 atom % to about 3 atom % tantalum" corresponds to about 2.2 to about 10.3 weight percent tantalum. (The balance is nickel or another base metal, as discussed below). Similarly, for a three-component alloy, using platinum as the exemplary precious metal, the approximate ranges are as follows:

	Atom % Range	Weight % Range
1) Aluminum	30-55	12.2-34.4
2) Tantalum	0.5-3	2.1-10.0
3) Precious Metal (Platinum)	1-10	4.5-29.3

Again, the balance is the base metal.

In the case of an Al/Ta/Cr alloy system, the following conversion-table is helpful (with the balance being the base metal):

	Atom % Range	Weight % Range
1) Aluminum	30-55	15-35.5
2) Tantalum	0.5-3	1.8-10.4

3) Chromium	Atom % Range	Weight % Range
	1-10	1.2-10.6

Several other range-conversions are provided below, for some of the preferred embodiments of this invention. Other details regarding the various features of this invention are found in the remainder of the specification.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

As mentioned above, one embodiment of this invention embraces a coating formed from an alloy comprising:

about 30 to about 55 atom % aluminum; and

about 0.5 atom % to about 3 atom % tantalum. The balance (sometimes referred to herein as the "base metal") comprises nickel, cobalt, iron, or combinations thereof.

A preferred level of aluminum for some embodiments is about 35 atom % to about 55 atom %. A preferred level of tantalum is about 0.5 atom % to about 2 atom %. In some especially preferred embodiments, the aluminum is present at a level in the range of about 40 atom % to about 50 atom %; and the tantalum is present at a level in the range of about 0.75 atom % to about 1.75 atom %. In many embodiments, the balance is preferably nickel, or a combination of nickel and cobalt, e.g., a nickel/cobalt ratio (by atom percent) in the range of about 99 : 1 to about 50 : 50.

In some instances, the source of nickel or the other base metals is the substrate over which the coating is applied. Substrates made from high temperature alloys (e.g., the superalloys) contain one or more of these metals. When the surface of such a substrate is brought into contact with the coating at elevated temperatures (e.g., above about 900°C), substantial diffusion (i.e., migration) of the base metal from the substrate into the coating occurs. It should also be noted that the present invention contemplates that a portion of the base metal may be included in the coating as it is deposited, while another portion diffuses into the coating from the substrate. The base metal may also diffuse into the coating from the substrate when the component is in use, as discussed below in reference to chromium migration.

Coatings of this type (i.e., without chromium) have a level of oxidation resistance and ductility which is suitable for certain end use applications. For example, the coatings are sometimes useful for applications which do not involve a great deal of exposure at temperatures greater than about 1100°C, or which do not call for a considerable amount of temperature cycling. Those skilled in the metallurgical arts are able to determine if such coatings meet the requirement for a particular application, using conventional evaluation techniques.

These alloys sometimes contain at least one precious metal, which often provides greater oxidation resistance for the coatings. Examples include platinum, palladium, iridium, rhodium, ruthenium, and mixtures thereof. Selection of a particular precious metal will depend on various factors, such as cost, availability, ductility requirements, and oxidation resistance requirements. Platinum, palladium, and ruthenium are the preferred precious metals, with platinum often being most preferred. The amount of precious metal employed will depend on the factors noted above, as well as other considerations, e.g., the solubility of the precious metal in the aluminide phase. Very often, platinum is used at a level in the range of about 1 atom % to about 10 atom %. The other precious metals may be present at a level in the range of about 1 atom % to about 30 atom %.

In some preferred embodiments, these alloys include relatively minor amounts of other elements. For example, they may include at least one component selected from the group consisting of zirconium, titanium, hafnium, silicon, boron, carbon, and yttrium. The total amount of these other elements is usually in the range of about 0.1 atom % to about 5 atom %, and preferably, in the range of about 0.4 atom % to about 2.5 atom %. A preferred group of these additional elements is zirconium, hafnium, silicon, yttrium, and various mixtures thereof. In many instances, the inclusion of these additional elements further enhances oxidation resistance and related properties, e.g., anti-spallation characteristics. Zirconium or hafnium is especially preferred in some embodiments. They are usually employed at individual levels in the range of about 0.1 atom % to about 1 atom %, and preferably, about 0.2 atom % to about 0.8 atom %.

In other preferred embodiments of the present invention, the alloy composition includes molybdenum. The present inventors discovered that the presence of this element resulted in unexpectedly good oxidation resistance - even when relatively low levels of aluminum were included. Thus, one illustrative alloy of this type comprises aluminum, tantalum, and molybdenum, along with the base metal. The level of molybdenum is usually in the range of 0.2 atom % to about 2 atom %. Very often, preferred levels of molybdenum are in the range of about 0.5 atom % to about 1.5 atom %. In some especially preferred embodiments, this alloy would also contain at least one precious metal, as described previously.

In many preferred embodiments, the compositions described above comprise about 1 atom % to about 15 atom % chromium. Very often, the presence of chromium enhances the oxidation resistance and hot corrosion resistance of the coating. In many instances, the use of chromium decreases the need (or decreases the preferred level) of other optional components which provide these beneficial characteristics. For example, coating compositions which include chromium may only use relatively small amounts of more expensive elements, such as platinum or palladium, while achieving substantially the same level of oxidation resistance and corrosion resistance.

Many of these chromium-containing coating systems comprise:

about 30 to about 55 atom % aluminum;

about 0.5 atom % to about 3 atom % tantalum;

about 1 atom % to about 15 atom % chromium;

with the balance comprising nickel, cobalt, iron, or combinations thereof. A preferred level of chromium is often in the range of about 1 atom % to about 10 atom %.

As in the case of the base metal, the source of chromium is sometimes the substrate. Substrates made from high temperature alloys (e.g., the superalloys) usually contain chromium. When the surface of such a substrate is brought into contact with the coating at elevated temperatures (e.g., above about 900°C), substantial diffusion (i.e., migration) of chromium into the coating occurs. Thus, diffusion can occur in different ways. For example, an aluminizing process used to apply the coating to the substrate at elevated temperatures can result in migration of the chromium from the surface region into the coating. Alternatively (or in addition to such deposition), a subsequent heat treatment of the coated substrate will usually result in chromium migration.

Moreover, if the chromium-containing substrate is a component which will be subjected to high temperatures during operation (e.g., a turbine engine component), these use-temperatures will cause the chromium to diffuse into the coating. It should also be noted that the present invention contemplates that a portion of the chromium may be included in the coating as it is deposited, while another portion diffuses into the coating from the substrate. The amount of chromium in the coating can be determined by techniques known in the art, e.g., electron probe microanalysis; X-ray fluorescence techniques; or atomic absorption spectroscopy.

A preferred level of aluminum for the chromium-containing compositions is usually about 35 atom % to about 55 atom %, although several different aluminum-variable embodiments are noted below. Preferred levels of

tantalum are as noted above, along with a discussion of a preferred base metal, e.g., nickel or nickel-cobalt. Moreover, the chromium-containing embodiments may include at least one precious metal, as discussed previously in relation to the other embodiments.

The following conversion table is given for an exemplary Al/Ta/Cr/Pt alloy system (with the base metal as the balance):

1) Aluminum	Atom % Range	Weight % Range
	30-55	12.2-34.4
2) Tantalum	Atom % Range	Weight % Range
	0.5-3	2.1-10.1
3) Chromium	Atom % Range	Weight % Range
	1-10	1.2-9.7
4) Platinum	Atom % Range	Weight % Range
	1-10	3.6-29.6

The chromium-containing embodiments may also contain the other elements described previously, e.g., zirconium, titanium, hafnium, silicon, boron, carbon, yttrium, and various mixtures thereof. Selection of a particular element or combination of elements depends on the desired attributes for the coating, as well as the other factors set forth above. Suggested levels for these elements have also been provided previously.

In some of the chromium-containing embodiments (as in other embodiments), the inclusion of zirconium is especially preferred. Usually, zirconium is present at levels in the range of about 0.1 atom % to about 1 atom %, and preferably, about 0.2 atom % to about 0.8 atom %. As the examples below demonstrate, the presence of zirconium often improves oxidation resistance, while significantly reducing thermally-grown oxide (TGO) growth. In some instances, a precious metal is also present in the zirconium-containing alloys, as shown in the examples.

The following conversion table is given for an exemplary Al/Ta/Cr/Zr alloy system (base metal as balance):

	Atom % Range	Weight % Range
1) Aluminum	30-55	15.2-35.7
2) Tantalum	Atom % Range 0.5-3	Weight % Range 1.8-10.4
3) Chromium	Atom % Range 1-10	Weight % Range 1.2-10.5
4) Zirconium	Atom % Range 0.1-1	Weight % Range 0.2-2.1

Some of the chromium-containing embodiments advantageously include molybdenum. Molybdenum provides the performance advantages described above, and in the examples. The molybdenum is usually present at the levels set forth previously.

As alluded to earlier, different applications for the coating compositions of this invention may benefit from different levels of aluminum, within the broad range set forth above. In some applications which require a high degree of oxidation resistance, a higher aluminum level in a coating is desirable, e.g., a level in the range of about 45 to about 55 atom %.

However, in other applications, higher aluminum levels sometimes consume an excessive portion of the substrate material, e.g., in the case of the wall of a turbine airfoil. This phenomenon appears to occur when aluminum migrates from the coating into the substrate at elevated temperatures, forming a diffusion zone in the interfacial area. In such an instance, a lower aluminum level may be desirable, such as about 30 to about 45 atom %. The lower level appears to result in a smaller reservoir in the initial coating for migration, while still providing good oxidation resistance. Those skilled in the art will be able to select the most appropriate level of aluminum for a given end use, based on the teachings herein.

Another embodiment of this invention is directed to a method for providing environmental protection to a metal-based substrate. As used herein, "environmental protection" refers to protection of a metal substrate from various adverse effects, e.g., oxidation and corrosion. The method comprises:

forming a coating on the substrate, having an alloy composition which comprises:

about 30 to about 55 atom % aluminum; and

about 0.5 atom % to about 3 atom % tantalum;

with the balance comprising a base metal selected from the group consisting of nickel; cobalt, iron, and combinations thereof. As noted above, the base metal can be obtained from the underlying substrate by diffusion. Thus, as used herein, "forming a coating on a substrate" is meant to include the deposition of the entire coating material, as well as the deposition of a portion of the coating material, followed by diffusion of the remaining components from the substrate into the deposited coating.

As described previously, the coating alloy often contains chromium, e.g., at a level in the range of about 1 atom % to about 15 atom %. Alternatively, a portion (or the total amount) of chromium can be incorporated into the coating from the substrate, by diffusion. The alloy may also contain at least one precious metal, as discussed previously. One or more other elements may be incorporated into the alloy in minor amounts, e.g., zirconium, titanium, hafnium, silicon, boron, carbon, and yttrium. Furthermore, some of the preferred embodiments include molybdenum in the coating alloy.

Many different metals or metal alloys can be used as the substrate for the present invention. The term "metal-based" refers to those which are primarily formed of metal or metal alloys, but which may also include some non-metallic components, e.g., ceramics, intermetallic phases, or intermediate phases. Usually, the substrate is a heat-resistant alloy, e.g., superalloys which typically have an operating

temperature of up to about 1000-1150°C. (The term "superalloy" is usually intended to embrace complex cobalt- or nickel-based alloys which include one or more other elements, such as rhenium, aluminum, tungsten, molybdenum, titanium, or iron.)

Superalloys are described in various references, such as U.S. Patents 5,399,313 and 4,116,723, both incorporated herein by reference. High temperature alloys are also generally described in Kirk-Othmer's *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Edition, Vol. 12, pp. 417-479 (1980), and Vol. 15, pp. 787-800 (1981). Nickel-base superalloys typically include at least about 40 wt % Ni. Illustrative alloys are designated by the trade names Inconel®, Nimonic®, Rene® (e.g., Rene®80, Rene®95 alloys), and Udinet®. Cobalt-base superalloys typically include at least about 30 wt % Co. Commercial examples are designated by the trade names Haynes®, Nozzaloy®, Stellite®, and Ultimet®. The actual configuration of a substrate may vary widely. For example, the substrate may be in the form of various turbine engine parts, such as combustor liners, combustor domes, shrouds, buckets, blades, nozzles, or vanes.

Methods for applying the coatings are known in the art. They include, for example, electron beam physical vapor deposition (EB-PVD); electroplating, ion plasma deposition (IPD); low pressure plasma spray (LPPS); chemical vapor deposition (CVD), plasma spray (e.g., air plasma spray (APS)), high velocity oxy-fuel (HVOF), and the like. Very often, single-stage processes can deposit the entire coating chemistry. For example, the elements can be combined by various techniques, such as induction melting, followed by powder atomization. Melt-type techniques for this purpose are known in the art, e.g., U.S. Patent 4,200,459, which is incorporated herein by reference. Those skilled in the art can adapt the present invention to various types of equipment. For example, the alloy coating elements could be incorporated into a target in the case of ion plasma deposition.

Multiple stages of deposition can alternatively be employed. As an example, a precious metal like platinum is usually applied by a technique that reduces waste, e.g., a direct deposition method like electroplating. As a non-limiting

illustration, the precious metal can be electroplated onto the substrate surface, followed by the thermal deposition (e.g., by HVOF) of a powder composition of nickel, tantalum, and other included elements. Aluminizing can then be carried out, to help ensure good intermixing of the precious metal with the rest of the coating composition. As alluded to earlier, various aluminizing procedures are available.

Sometimes, a heat treatment is performed after the deposition of the coating. Exemplary treatments for homogenization and/or interdiffusional bonding include hydrogen-, argon-, or vacuum-heat treatments. The treatment is often carried out at a temperature in the range of about 950°C to about 1200°C, for up to about 10 hours.

In some embodiments of this invention, a thermal barrier coating (TBC) can be applied over the oxidation-resistant coating. TBC's provide a higher level of heat resistance when the article is to be exposed to very high temperatures. For example, they are frequently used in environments in which the TBC surface may be exposed to temperatures greater than about 1300°C, while the underlying coating is exposed to a temperature of about 1100°C. TBC's are often used as overlayers for turbine blades and vanes. In addition to its function in providing oxidation- and corrosion resistance, the coating described above often promotes adhesion between the TBC and the substrate.

The TBC is usually (but not always) zirconia-based. As used herein, "zirconia-based" embraces ceramic materials which contain at least about 70% zirconia, by weight. In preferred embodiments, the zirconia is chemically stabilized by being blended with a material such as yttrium oxide (yttria), calcium oxide, magnesium oxide, cerium oxide, scandium oxide, or mixtures of any of those materials. In one specific example, zirconia can be blended with about 1% by weight to about 20% by weight yttrium oxide (based on their combined weight), and preferably, from about 3%-10% yttrium oxide.

A number of techniques can be used to apply the TBC. Very often, an EB-PVD technique is used. In some instances, a plasma spray technique is used, such as air plasma spray (APS). Those skilled in the art are familiar with the operation details for employing each of these techniques.

Still another embodiment of this invention is directed to an article. The article includes the metal-based substrate, as described previously. An oxidation-resistant coating is disposed over the substrate, formed of an alloy which comprises:

about 30 to about 55 atom % aluminum; and

about 0.5 atom % to about 3 atom % tantalum;

with the balance comprising nickel, cobalt, iron, or combinations thereof.

As described previously, the alloy often contains chromium, e.g., at a level in the range of about 1 atom % to about 15 atom %, which may be incorporated therein via diffusion from the substrate. The alloy may also contain at least one precious metal such as platinum, as discussed previously (with or without the chromium component). One or more other elements may be incorporated into the alloy in minor amounts, e.g., zirconium, titanium, hafnium, silicon, boron, carbon, and yttrium. As also described above, molybdenum is often incorporated into the alloy according to this invention.

The thickness of the oxidation-resistant coating will depend on a variety of factors. Illustrative considerations include: the particular composition of the coating and the substrate; the intended end use for the coating; the expected temperature and temperature patterns to which the article itself will be subjected; the presence or absence of an overlying TBC; and the desired service life of the coating. When used for a turbine engine application, the coating usually has a thickness (including any diffusion region) in the range of about 20 microns to about 200 microns, and most often, in the range of about 25 microns to about 100 microns. It

should be noted, though, that these ranges may be varied considerably to suit the needs of a particular end use.

It should also be apparent that another embodiment of this invention includes an article as described above, in which the oxidation-resistant coating is covered by a TBC. As described previously, the TBC is often (but not always) formed from chemically-stabilized zirconia. The thickness of the TBC will depend on many of the factors set forth above. Usually, its thickness will be in the range of about 75 microns to about 1300 microns. In preferred embodiments for end uses such as turbine engine airfoil components, the thickness is often in the range of about 75 microns to about 300 microns.

EXAMPLES

The following examples are merely illustrative, and should not be construed to be any sort of limitation on the scope of the claimed invention.

The alloys listed in the table below were prepared by vacuum induction-melting. Test coupons were machined from the resulting cast ingots. Isothermal oxidation was performed at 1200°C for up to 518 hours, as shown in the figures. The weight change of the test coupons was recorded and employed as a measurement of oxidation resistance. Alloys with the lowest weight gain had the best oxidation resistance. When oxide spallation occurred, a negative weight change was indicated in the weight change-versus-time curve.

TABLE

Sample#	Base	Pt*	Al	Ta	Cr	Zr	Mo	Other Elements/ Comments
1	Ni	8	38	1				1% Re
2	Ni	8	50					
3	Ni	8	38	1			1	
4	Ni	8	50				1	1% Re
5	Ni	8	38					1% Re,

6	Ni	8	50	1		1% W
7	Ni	8	38		1	1% W
8	Ni	8	50	1	1	1% Re, 1% W
9	Ni	8	38			
10	Ni		38	1	5	0.2
11	Ni		50	1	5	
12	Ni		38	1.8	5	
13	Ni		50	1.8	5	0.2
15	Ni	8	38	1	5	
16	Ni	8	38		5	0.2
17	Ni	8	50	1		1

Notes:

* All amounts are listed in atom %, unless otherwise indicated.

FIGS. 1 and 2 are graphs of weight change as a function of heat exposure. (FIG. 2 focuses on a narrower y-axis range). Curves which are closest to zero-weight-change are indicative of optimum oxidation resistance. Curves which increase with a greater weight change over exposure time are indicative of a decreased level of oxidation resistance. Curves which show a negative weight change over exposure time are indicative of a coating in which an overlying TGO is spalling. Coatings with limited amounts of TGO spallation can still be very useful in certain end use applications.

As shown in the tables, some of the samples were subjected to a thermal cycling regimen (i.e., "cyclic" on the graph key). These samples were brought up to a temperature of 2200°F (1204°C), held for 50 minutes; cooled for 10 minutes, and then again heated to 1204°C, to continue the cycle. The exposure time for these samples represents the accumulated time over a number of cycles.

Sample 3, which included the addition of tantalum and molybdenum, exhibited much better oxidation resistance than samples 2 and 9. This oxidation resistance was achieved, even in the presence of a relatively small level of aluminum

(38 atom %). As discussed above, the lower levels of aluminum are preferred in certain embodiments in which extensive interdiffusion between the coating and the substrate could be detrimental.

Sample 14, which included zirconium, tantalum, and chromium, also exhibited excellent oxidation resistance. Moreover, sample 13, which included zirconium, tantalum, chromium, and a higher level of aluminum (50 atom %), exhibited excellent oxidation resistance, even in the absence of a precious metal.

A regression analysis of oxidation resistance data was also carried out. A comparison of a number of samples was made, including samples 2, 3, and 9, for alloys containing various combinations of tantalum, tungsten, molybdenum, and rhenium. The analysis demonstrated that the presence of tantalum was a positive influence on oxidation resistance, as compared to the other elements.

Having described preferred embodiments of the present invention, alternative embodiments may become apparent to those skilled in the art, without departing from the spirit of this invention. Accordingly, it is understood that the scope of this invention is to be limited only by the claims.

4. Brief Description of Drawings

FIG. 1 is a graph of oxidation resistance data for various alloy samples, within and outside the scope of this invention.

FIG. 2 is a graph similar to that of FIG. 1, utilizing a more specific range for y-axis values (weight change measurements).

FIG. 1

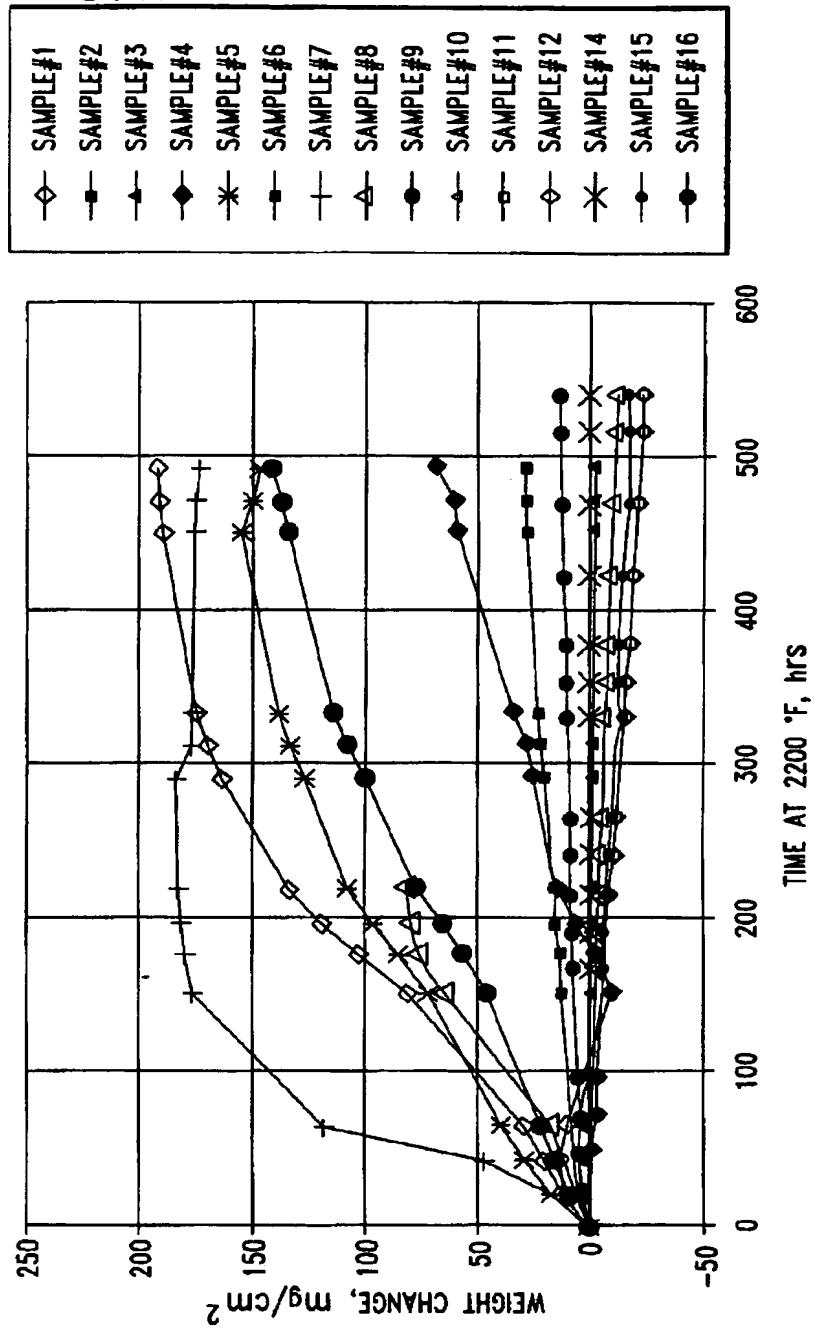
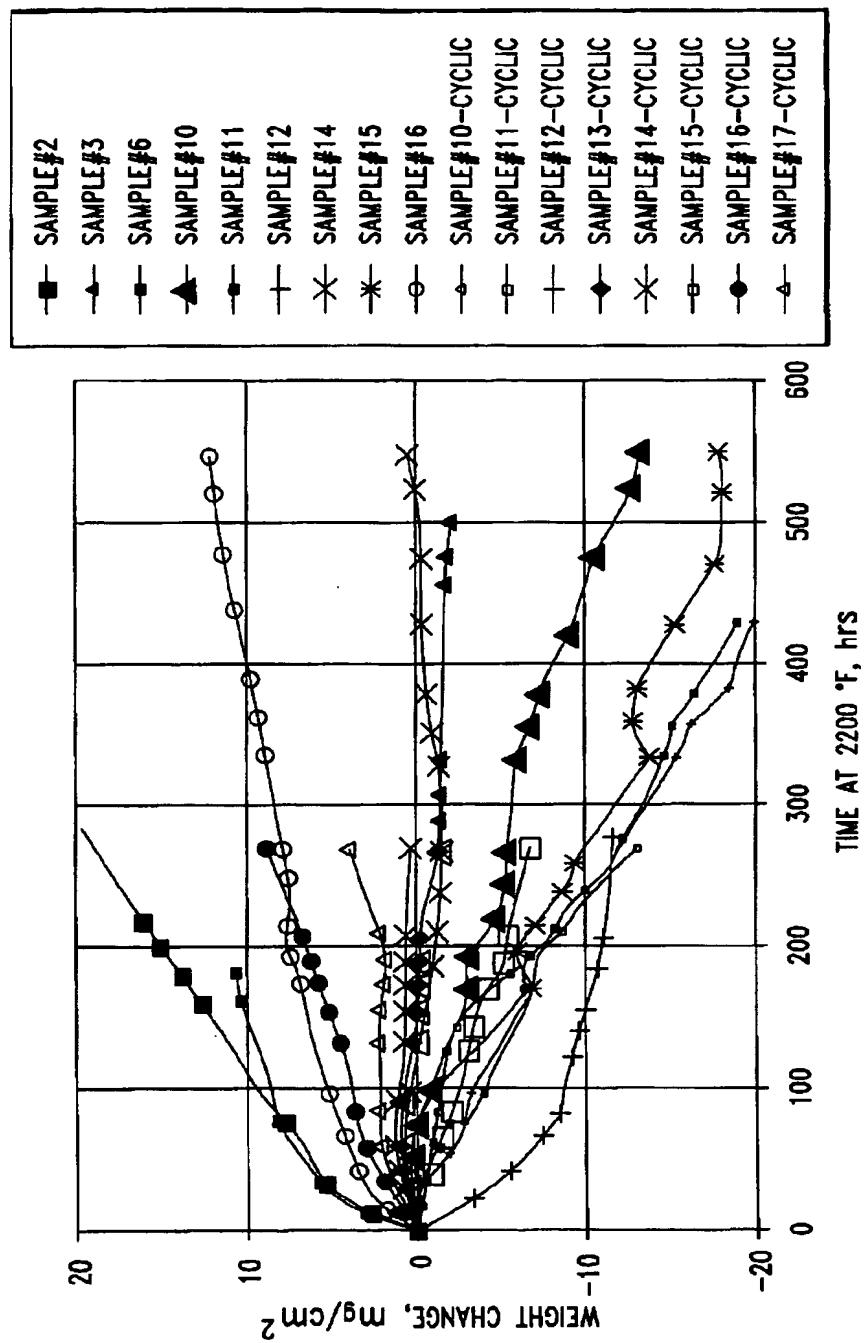


FIG. 2



1. Abstract

An oxidation-resistant coating is described, formed of an alloy containing: about 30 to about 55 atom % aluminum and about 0.5 atom % to about 3 atom % tantalum; with a balance of nickel; cobalt, iron, or combinations thereof. The coating may also include chromium and a precious metal, as well as other components, such as zirconium or molybdenum. A method for applying the oxidation-resistant coating to a substrate is also described. The substrate can be formed of superalloy material, e.g., a turbine engine component. Related articles are also disclosed.

2. Representative Drawing: Figure 1